

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

PCT

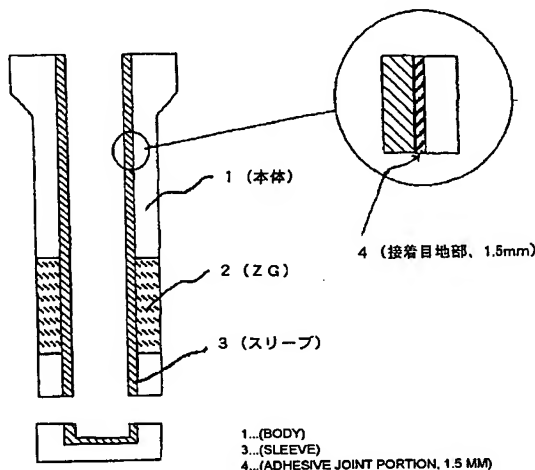
(10) 国際公開番号
WO 03/086684 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B22D 11/10, 41/50, [JP/JP]; 干 806-8586 福岡県 北九州市八幡西区東浜町 1 番 1 号 Fukuoka (JP).
41/54, C04B 37/02, 35/66
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04138
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 31 日 (31.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-100366 2002 年 4 月 2 日 (02.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 黒崎播磨株式会社 (KROSAKIHARIMA CORPORATION)
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 緒方 浩二 (OGATA, Koji) [JP/JP]; 干 806-8586 福岡県 北九州市八幡西区東浜町 1 番 1 号 黒崎播磨株式会社 技術研究所内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 小堀 益, 外 (KOHORI, Susumu et al.); 干 812-0011 福岡県 福岡市博多区 博多駅前一丁目 1-1 博多新三井ビル Fukuoka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: BINDING STRUCTURE OF REFRACTORY SLEEVE FOR INNER HOLE OF NOZZLE FOR CONTINUOUS CASTING

(54) 発明の名称: 連続鑄造用ノズル内孔用耐火物製スリーブの接合構造



(57) Abstract: A binding structure of a refractory sleeve with a body of a nozzle for continuous casting having a refractory sleeve containing 20 mass % or more of CaO attached on the inside of the body thereof for reducing the adhesion of alumina, wherein an adhesive material comprising a mixture of a refractory aggregate and a binder is applied to the outer face of the sleeve, a part or the whole of the surface of the inner wall of the hole in the nozzle body on which surface the refractory sleeve is to be attached, or a joint portion formed between the inserted refractory sleeve and the surface of the inner wall, and the porosity of the adhesive material after drying is adjusted so as to be 15 to 90 %. The binding structure allows the relaxation of thermal stress due to the rapid expansion resulting from the flow of molten steel into the inner hole during operation, which results in the prevention of the fallout of a sleeve and the adverse effect on the body of a nozzle due to the expansion thereof.

(57) 要約: CaO を 20 質量% 以上含有する耐火物製スリーブをノズル本体に挿入してアルミナの付着を低減する連続鑄造用ノズルにおいて、耐火物製スリーブの膨張により、脱落したり、ノズル本体に悪影響を及ぼすことのないスリーブとノズル本体との接合構造を提供する。耐火物製スリーブ外周面若しくは耐火物製スリーブを装着する本体内孔壁面の一部または全体、あるいは挿入した耐火物製スリーブ

[続葉有]

WO 03/086684 A1



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

とノズル本体内孔壁面間に形成された目地部に耐火性骨材とバインダーを混合した接着材を施して、乾燥後の目地部の接着材の気孔率を 15 ~ 90 % に調整することによって、使用時の内孔に溶鋼が流入して発生する急激な膨張による熱応力を緩和する機能を持たせた。

明 細 書

連続铸造用ノズル内孔用耐火物製スリーブの接合構造

5 技術分野

本発明は、鋼の連続铸造に使用する浸漬ノズル、上ノズル、スライディングノズル、下部ノズル、ロングノズル等のノズルの内孔へのアルミナ付着を防止、とくに、そのための内孔用耐火物製スリーブのノズルへの接合構造に関する。

10

背景技術

鋼の連続铸造過程で浸漬ノズルの内孔に付着するアルミナ等の非金属介在物は、その最終品質に悪影響を与え、近年、要求される鋼材の品質が厳格になるに伴い、この非金属介在物の付着を減少させることに多くの努力が払われている。また、この浸漬ノズルの内孔への付着物は、長時間の铸造においては内孔が閉塞をもたらし、铸造を困難にし、生産性向上への障害をもたらし。

15

このアルミナ等の付着物を物理的に低減するために、従来から、アルゴンガスをノズルの内面から溶鋼中に吹き込むことが行われてきた。しかし、この手法はアルゴンガスの吹き込み量が多すぎると気泡が铸件内に取り込まれて铸件中にピンホールを生じ、鋼材の欠陥をもたらしこととなる。従って、ガスの吹き込み量は制約されるため必ずしも十分な低減の効果は得られない。

20

また、アルミナ等の付着物を化学的に低減するための手法として、浸漬ノズルを構成する耐火材にアルミナ付着防止機能を持たせる手法もある。その代表的な耐火材が特公平2-23494号公報に開示されている。この耐火材は、 CaZrO_3 を主成分とした CaO-ZrO_2 クリンカーを使用した CaO-ZrO_2 -黒鉛材質、いわゆる、ZCG材質であって、このZCGを浸漬ノズルの内孔に適用したものである。

25

このZCG材質は、現在のところ、一部実用化されているものの広く一般には適用されていない。その理由の一つは、アルミナの付着量が多い場合に付着防止の効果が十分発揮されないことにある。そのため、アルミナの付着量が多い場合には、付着防止効果を発揮するCaOの量を増量したり、あるいは、カーボン量を減量して相対的にCaO量を増加させる手法が採用される。しかし、CaO量の増量は耐火物の熱膨張率の増大をもたらすことになり、そのため、ノズル本体に適用した場合には熱スポールが発生し易くなる。また、内孔にのみに適用した場合にも、その膨張によりノズル本体部分を押し割る危険性がある。

また、特開昭62-24846号公報には内孔面に石灰質の耐火物製の円筒状スリーブを挿入することによって、アルミナの吸収性に優れ、内孔が閉塞することのない連続铸造用ノズルが開示されているが、この場合も、石灰質耐火物の熱膨張率が大きいために、耐火物製スリーブの膨張によりノズル本体を押し割ってしまう問題がある。

発明の開示

本発明の第1の目的は、CaO含有の耐火物製スリーブをノズル本体に内挿してアルミナの付着を低減する連続铸造用ノズルにおいて、耐火物製スリーブの膨張によりノズル本体に悪影響を及ぼすことのない耐火物製スリーブとノズル本体との接合構造を提供することにある。

本発明の他の目的は、ノズル本体に取り付けた耐火物製スリーブが熱膨張によっても脱落することのない接合構造を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、アルミナの付着を効果的に低減できて、操業の安定性と鑄片の品質向上に寄与する連続铸造用ノズルを提供することにある。

本発明は、アルミナ付着防止効果の高いCaO含有の耐火物製スリーブ（以下スリーブとも言う）をノズル本体に接着材を用いて接着するに際して、接着材により形成される目地部の気孔率を調整することで上記目的を達成した。

本発明の実施の態様として、CaOを20質量%以上含有する耐火物製スリーブを内装した連続铸造用ノズルであって、スリーブ外周面若しくはスリーブを装着する本体内孔壁面の一部または全体、あるいは挿入したスリーブと本体内孔壁面間に形成された目地部に、耐火性骨材とバインダーとを混合した接着材を施して、乾燥後の接着材の目地部における気孔率を15~90%に調整したものである。

CaO含有耐火物製スリーブをノズル本体と一体化した連続铸造用ノズルとしての耐スポール性は、スリーブをノズル本体とを一体成形した場合と、スリーブとして挿入して接着した場合とでは、接着した場合の方が優れている。これは、接着目地部が、使用時の内孔に溶鋼が流入して発生する急激な膨張による熱応力を緩和する機能を有するためと考えられる。

連続铸造用ノズルの材質、構成、形状によって検討を行った結果、この応力緩和の作用させるためには、接着目地部の気孔率は15%以上必要であることを見出した。15%未満では接着目地部が応力を緩和する能力が小さく、ノズル本体を押し割る可能性が大きくなり適当ではない。また、一方気孔率が大きすぎた場合、接着力が不足してスリーブの一部が脱落するなどの問題が生じる。使用中は耐火物製スリーブの膨張によりノズル本体と密着状態に近くなることを考慮すると、気孔率は90%以下が実用可能範囲であり、30~75%がとくに好ましい。

本発明における気孔率は、あらかじめ接着材の真比重とノズル本体とスリーブ間の目地の体積を測定しておけば、接着材の充填重量から算出することができる。

接着材としては、耐火性骨材を溶剤で溶かれた液状のバインダー中に分散させたモルタル状の物や、耐火性骨材にフェノールレジンにコーティングさせたドライタイプなどを使用できる。通常はこれら接着材を塗布した後、溶剤の除去あるいはフェノールレジンに硬化させるための乾燥を行うが、本発明で言う気孔率はこのような乾燥処理を実施した後の気孔率を意味する。耐火性骨材の粒度は0.5mm以下のものが使用され、気孔率は目地厚に合わせ溶剤とバインダーの増減あるいは充填量を変えることによ

って設定される。

目地部への接着材の施すための方法としては、スリーブ外周面若しくはスリーブが装着される部分の本体内部孔壁面の一部または全体に塗布する他、吹付、接着材を浸したテープ状の物をスリーブへ巻き付けるなどの方法を採用できる。さらには、接着材による目地部は、目地厚の大きさによって5 10 15 20 25

本発明のように、CaO含有量が20質量%以上のスリーブをノズル本体に接着する場合、スリーブの接着材に使用する耐火性骨材の成分としては、CaOとの反応性を考慮することが望ましい。すなわち、SiO₂、Al₂O₃等は溶鋼熱による高温域ではCaOと反応して低融物を生成するので、これらを含む耐火性骨材を一部使用する場合は成分量を十分に考慮する必要がある。これに対し、MgO、CaO、ZrO₂などは、CaOと反応性が小さいために低融物を生成することが少なく、これらを単独あるいは複合された主成分の耐火性骨材を使用することが好ましい。

とくに、MgO材質は取り扱い性、コストの面から好適である。例えば、モルタル状の接着材の主要成分がMgOを主体とする場合、耐火性骨材の70質量%以上が焼結マグネシア、仮焼マグネシア、電融マグネシア等のマグネシア質原料を使用する。溶鋼による熱負荷による溶損の発生を避けるためには、MgOの純度95%以上、また、CaO、ZrO₂などにおいても、SiO₂、Al₂O₃などの不純成分が少ないものであることが好ましい。

さらに、MgOを主成分とした耐火性骨材と、アルミナおよび／またはAlを含む物質の1種以上をAl₂O₃として30質量%以下で併用した場合、溶鋼の熱負荷によってスピネルを生成し、その生成の際の膨張によって目地部の気孔率が低下し、さらにノズル本体とスリーブの接着強度が増大する。このスピネルの生成は注入開始時の熱応力を緩和した後に徐々に生成するため、注入開始時のスポールには悪影響を及ぼさない。しかしながら、併用する物質がAl₂O₃として30質量%を越えるとスリーブ中の

CaOとの反応による低融物の生成量が多くなるため好ましくない。

目地部の厚みはとくには制限されるものではないが、目地による応力緩和機能と接着性を考慮すると0.5～2.5mmの範囲が好ましい。目地厚が小さい場合には応力緩和機能を高めるために目地部の気孔率は高い方が好ましく、目地厚が大きい場合には接着機能を高めるため目地部の気孔率は低い方が好ましい。

図面の簡単な説明

図1は 本発明を浸漬ノズルに適用した例を示す。

発明を実施するための最良の形態

図1において、1はノズル本体を、2はスラグラインに用いたZG材質を、3はスリーブを、そして、4は接着目地部を示す。

表1に示すA～Fは、浸漬ノズルの各部分に使用する材質例を示す。

【表1】

配合名 配合割合		A	B	C	D	E	F
質 量 %	C	25	25	20	—	25	—
	Al ₂ O ₃	75	—	—	—	—	—
	MgO	—	75	—	—	35	40
	ZrO ₂	—	—	60	70	—	—
	CaO	—	—	20	30	40	60

【表 2】

	比較例	本 発 明					本 発 明					比較例					比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
本体材質	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
スリープ材質	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
目地部の気孔率	10	15	20	30	45	60	75	90	95	10	15	20	30	45	60	75	90	95	95	95	95
スリープ母材の押割り	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スリープの剥落	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

試験結果で、○は問題なし、△は微細な問題発生、×は大きな問題発生を示す。

【表 3】

	比較例		本 発 明							比較例		本 発 明							比較例	
	5		15	16	17	18	19	20	21	6	7	22	23	24	25	26	27	28	8	
本体材質	B		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	
スリープ材質	E		E	E	E	E	E	E	E	E	F	F	F	F	F	F	F	F	F	
目地部の気孔率	10		15	20	30	45	60	75	90	95	10	15	20	30	45	60	75	90	95	
入母材の押割り	×		△	○	○	○	○	○	○	○	×	△	○	○	○	○	○	○	○	
スリプの剥落	○		○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	○	○	○	○	○	△	×	

試験結果で、○は問題なし、△は微細な問題発生、×は大きな問題発生を示す。

表 1 に示す A ~ F の材質を、表 2、3 に示す組み合わせによつて、図 1 に示すような浸漬ノズルを作製した。これらの例において、スラグラインに用いた ZG 材質としては、FC が 16 質量%、ZrO₂ が 80 質量%、CaO が 4 質量% のものを共通して使用した。ノズル本体 1 とスリーブ 3 間の
5 の接着用目地 4 は 1.5 mm 厚とし、接着材の充填量を変えることで、目地部の気孔率を調整した。接着材としては MgO 骨材 100 重量部に対してノボラック型フェノールレジン 10 重量部、ヘキサミン 1 重量部、エタノール 10 重量部からなるモルタルを使用した。

これらの浸漬ノズルの試料に 1550℃ の溶鋼を注入しスボールテスト
10 を行い、母材の押し割りとスリーブの剥落について評価を行った。問題がなかった場合を○、微小な問題が発生した場合を△、大きな問題が発生した場合を×とした。

表 2、3 に示すように、実施例として示す組み合わせにおいて、目地部の気孔率が 15 ~ 90 % であれば、スボール試験結果が、母材の押し割り、
15 スリーブの剥落について良好な物および微小な問題しか発生していないものも含めて、適応可能であった。

産業上の利用可能性

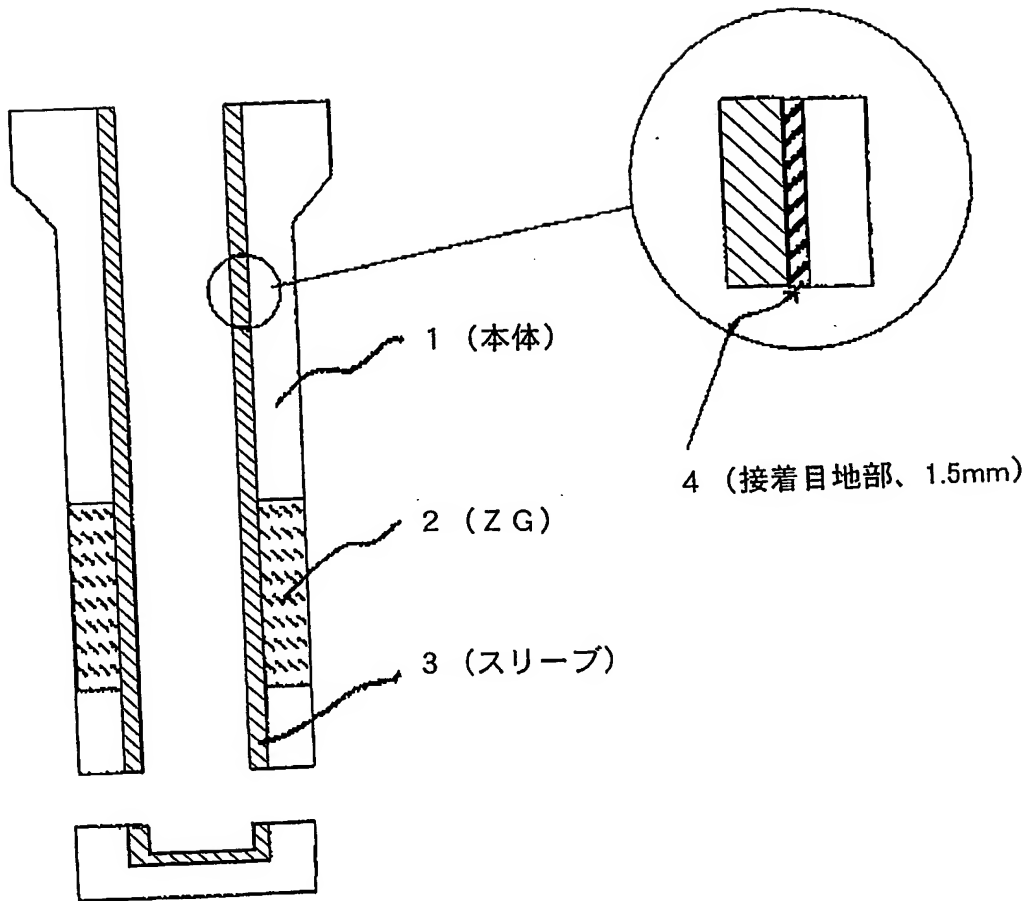
本発明は、金属の鑄造用ノズル、とくに溶鋼の連続鑄造に使用する浸漬
20 ノズル、上ノズル、スライディングノズル、下部ノズル、ロングノズル等の各種ノズル内孔へのアルミナの付着が予想される各種の部位に適用できる。

請 求 の 範 囲

1. CaO を20質量%以上含有する耐火物製スリーブを内装した連続
造用ノズルにおいて、前記スリーブ外周面若しくは前記スリーブが装着さ
5 れる部分の本体内部孔壁面の一部または全体、あるいは挿入された前記ス
リーブと本体内部孔壁面間に形成される目地部に対して、耐火性骨材とバイン
ダーとを混合した接着材を施して、乾燥された目地部接着材の気孔率を1
5 ~ 90%に調整した連続造用ノズル内部孔用耐火物製スリーブの接合構
造。
- 10 2. 気孔率は、接着材を構成する溶剤とバインダーの増減あるいは充填量
を変えることで調整した請求項1に記載の連続造用ノズル内部孔用耐火物
製スリーブの接合構造。
3. 接着材を構成する主な耐火性骨材が、 MgO を主成分とする耐火性骨材
である請求項1に記載の連続造用ノズル内部孔用耐火物製スリーブの接合構
15 造。
4. 接着材が、粒径0.5mm以下で構成する MgO を主成分とした耐火
性骨材を70質量%以上とし、アルミナ及び／または Al を含む物質の一
種以上を Al_2O_3 として30質量%以下含有する請求項3に記載の連続造
20 造用ノズル内部孔用耐火物製スリーブの接合構造。

1/1

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B22D11/10, B22D41/50, B22D41/54, C04B37/02, C04B35/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B22D11/10, B22D41/50, C04B37/02, C04B35/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
$\frac{X}{Y}$	JP 8-57601 A (Kurosaki Corp.), 05 March, 1996 (05.03.96), Figs. 1 to 6; Par. Nos. [0018] to [0032] (Family: none)	$\frac{1}{2, 3, 4}$
A	JP 2-23494 B2 (Kurosaki Corp.), 24 May, 1990 (24.05.90), Column 3, line 27 to column 4, line 35 (Family: none)	1-4
P, A	JP 2003-40672 A (Shinagawa Refractories Co., Ltd.), 13 February, 2003 (13.02.03), Par. Nos. [0012] to [0025] (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05. June, 2003 (05.06.03)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2003 (17.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04138

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-305844 A (Kawasaki Steel Corp.), 01 November, 1994 (01.11.94), Par. Nos. [0007] to [0013] (Family: none)	2, 3
Y	JP 8-283074 A (Nippon Steel Corp.), 29 October, 1996 (29.10.96), Par. Nos. [0008] to [0022] (Family: none)	4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22D11/10, B22D41/50, B22D41/54, C04B37/02, C04B35/66

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22D11/10, B22D41/50, B22D41/54, C04B37/02, C04B35/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
<u>X</u> Y	JP 8-57601 A(黒崎窯業株式会社), 1996. 03. 05, 第1-6図, 0018-0032欄(ファミリーなし)	<u>1</u> 2, 3, 4
A	JP 2-23494 B2(黒崎窯業株式会社), 1990. 05. 24, 第3欄27行-第4欄35行(ファミリーなし)	1-4
PA	JP 2003-40672 A(品川白煉瓦株式会社), 2003. 02. 13, 0012-0025欄(ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 06. 03

国際調査報告の発送日

17.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中 澤 登



4E

8727

電話番号 03-3581-1101 内線 6365

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-305844 A(川崎製鉄株式会社), 1994. 11. 01, 0007-0013欄(ファミリーなし)	2, 3
Y	JP 8-283074 A(新日本製鐵株式会社), 1996. 10. 29, 0008-0022欄(ファミリーなし)	4